

Abstract (Eng) of the patent #52740 C2

This invention relates to the area of high-temperature materials used in electron-beam technology of evaporation and vacuum condensation for obtaining thermal-protection coatings with gradient of chemical composition and structure in depth of transition area metal-ceramics with outer ceramic layer of zirconium dioxide on thermally loaded parts of gas turbines of power units. To increase durability of thermal-protection coating material for obtaining coating is proposed, with gradient of chemical composition and structure in depth of transition area metal-ceramics on the basis of Cr and Al₂O₃,

Y₂O₃, ZrO₂.

Стадія	Охоронний документ
(54) Назва винаходу	МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ТЕПЛОЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ З ГРАДІЄНТОМ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ПО ТОВЩИНІ ПЕРЕХІДНОЇ ЗОНИ МЕТАЛ-КЕРАМИКА
(11) Номер патенту	52740
(12) Позначення типу документа	C2 (Патент України (на 20 р.))
(21) Номер заявки	99105805
(22) Дата подання заявлкі	25.10.1999
(24) Дата набуття чинності	15.01.2003
(41) Дата офіційної публікації	15.05.2001 (4/2001)
(48) Дата публікації заявлкі	15.05.2001
(46) Дата публікації патенту	15.01.2003
(51) Індекси МПК	C23C14/06; C23C14/08; C23C14/24
(51) Індекси МПК (8 редакція)	МПК (2006) C23C 14/06; МПК (2006) C23C 14/08; МПК (2006) C23C 14/24
(56) Аналоги винаходу	UA 17473, 19.07.99; RU 2065505, 20.08.96; RU 2120494, 20.10.98; US 4055705, 25.10.77; US 4321311, 23.03.82; US 5723078, 03.03.98; EP 0705912, 10.04.96; WO 9611288 A1, 18.04.96
(71) Заявник	МІЖНАРОДНИЙ ЦЕНТР ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ІНСТИТУТУ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ (UA)
(72) Винахідник	Мовчан Борис Олексійович (UA); Малашенко Ігор Сергійович (UA); Шовковий Анатолій Миколаєвич (UA)
Довірена особа	Горська Ірина Анатоліївна (UA)
Експерт	Синельниченко Станіслав Олександрович (Відділ 9.3 - хімії та металургії)
Адресат для листування	Горська Ірина Анатоліївна (UA)

Реферат

Винахід відноситься до області високотемпературних матеріалів, які використовують у електронно-променевій технології випаровування і вакуумної конденсації для одержання теплозахисних покріттів з градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал-кераміка з зовнішнім керамічним шаром з діоксиду цирконію на термоавантажених деталях газових турбін енергосилових установок. Для підвищення довговічності теплозахисного покриття пропонується матеріал для одержання покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал-кераміка на основі Cr та Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂.

Опис

Цей винахід відноситься до області високотемпературних матеріалів, використовуваних у електронно-променевій технології випаровування і вакуумної конденсації для одержання теплозахисних покріттів (ТЗП) з градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал-кераміка з зовнішнім керамічним шаром з діоксиду цирконію на термонаvantажених деталях газових турбін енергосилових установок.

Довговічність теплозахисних покріттів у процесі експлуатації визначається співвідношенням термомеханічних параметрів зовнішнього керамічного і з'язуючого металевих шарів, що складають ТЗП, і кінетикою окислення поверхні з'язуючого шару при високій температурі, яке сприяє створенню проміжного оксидного шару ($TGO \alpha\text{-}Al_2O_3$) на основі оксиду алюмінію.

В структурі ТЗП, як правило, існують дві міжфазні межі, що розділяють кераміку і шар оксиду алюмінію, а також шар оксиду алюмінію і з'язуючий металевий шар.

Гальмування окислювальних процесів на поверхні з'язуючого шару визначає зниження швидкості росту оксидної плівки $\alpha\text{-}Al_2O_3$ і, відповідно, збільшення довговічності ТЗП.

Модифікування структури зовнішнього керамічного шару для зниження модуля пружності або створення мікропористості з метою згладжування термічних деформацій і формування переходних зон між керамікою і металом з високим опором окисленню є пріоритетним напрямком у технології розробки конструкцій довгоіснуючих ТЗП.

Особливе місце у технології одержання і ремонту теплозахисних покріттів на жароміцких нікелевих сплавах належить тій групі деталей (виробів) високотемпературної техніки, яка у якості з'язуючого жаростійкого підшару використовує дифузійні алюмінідні покріття, модифіковані платиною або родієм [Strongman ?., Пат. США 4321331, Публ. 23.03.82; Rickerby D.S. et al. ??0718419 В1, - Публ. 12.08.1998; Rickerby D.S. et al. EP0718420A1, - Публ. 26.06.1996; Strongman ?, Solfest ?., A. Пат. США 5015502, - Публ. 14.05.91].

Основна суть цих розробок, як і на випадок багатокомпонентних з'язуючих покріттів $MCrAlY$, базується на попередньому формуванні на поверхні жаростійкого шару оксидної плівки на основі Al_2O_3 . З цим пов'язано виникнення під плівкою Al_2O_3 збіднілого алюмінієм прошарку у з'язку з витрачанням алюмінію на формування $TGO - \alpha\text{-}Al_2O_3$ плівки.

У випадку (Ni, Pt) Al покріттів, що не мають у своєму складі активних елементів (зокрема, Y), здатних утримувати шар кераміки $ZrO_2(Y_2O_3)$ на оксидній плівці Al_2O_3 (за рахунок механізму механічного прикріплення), виникнення збіднілого алюмінієм зони у металевому жаростійкому покрітті на початковому етапі функціонування ТЗП (тобто процесу окислення) є неслучним фактором. Для збільшення сталості системи ТЗП бажано створення початково концентраційного ущільнення по алюмінію або хрому, що підвищує активність алюмінію у приповерховій зоні з'язуючого покріття.

Хром є також елементом, що забезпечує високотемпературне зміцнення алюмінідів типу $\beta\text{-}NiAl$. (Грейль Е.М. Дослідження $NiAl$ і Ni_3Al / Механічні властивості металевих сполук. - М. Металургія. - 1982. - 3 256-299).

У випадку немодифікованих платино-алюмінідних покріттів на їх поверхні у процесі випробувань (експлуатації) виникає зморшкуватість внаслідок низького опору повзучості матеріалу покріття. При термоциклічному навантаженні (окисленні) має місце передчасне відшарування кераміки у осередках поглиблень, що створюються у металевому з'язуючому шарі.

В багатокомпонентних покріттях $NiCoCrAlY$ (а також, що мають у своєму складі додатково зміцнюючі елементи гафній, кремній, цирконій або їх оксиди) опір повзучості поверхні з'язуючого шару є досить великим і при циклічному розтягуванні-стисненні виникнення зморшкуватості матеріалу покріття відбувається після тривалого часу (більш 1000год.) випробувань.

Функціонально градієнтні покріття характеризуються безперервним (плавним) або переривчастим (шаровим) зміненням хімічного складу і структури по товщині захисного шару. Градієнт змінення хімічного складу і структури одержують різними металургійними процесами і технологічними прийомами.

Обмеження небажаних фізико-хімічних процесів на межі метал-кераміка можна здійснити створенням захисних покріттів з поступовим (плавним) зміненням складу і структури при переході від одного шару до іншого. Такі покріття одержують конденсацією з парової фази шляхом електронно-променевого випаровування багатокомпонентних сумішей, вміщуючих речовини з різною пружністю пари при температурі випаровування, з одного джерела.

Найбільш близький по сукупності ознак і тому взятий нами за прототип матеріал для одержання градієнтних захисних покріттів описано у патенті України №17473, МПК⁶ C23C 14/24, B05D 3/06, Публ. 19.07.99, Бюл. №5 (прототип). В цьому патенті запропоновано ряд матеріалів для одержання теплозахисного покріття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині, виконаних на основі металу і оксидів, що мають різну пружність пару при температурі випаровування. Основними компонентами цих матеріалів є металевий алюміній, оксид алюмінію, хром, кремній, платина і інші інгредієнти.

В одному з переважних варіантів цього винаходу для одержання градієнтного теплозахисного покріття використовують матеріал системи $Al\text{-}Al_2O_3\text{-}ZrO_2$ при співвідношенні компонентів (мас. %): Al - 5 - 40, Al_2O_3 - 1 - 60, ZrO_2 - інше, у вигляді спресованої металокерамічної таблетки, розміщеної на торці керамічного зливка.

По мірі нагрівання і розплавлення таблетки і зливка, розташованих у полому водоохолоджуваному тілі, електронним пучком у вакуумі починається випаровування компонента таблетки, що має більш високий тиск

пару, тобто алюмінію (Al). Потім, по мірі випаровування алюмінію, починається випаровування оксиду алюмінію і у кінці - випаровування діоксиду цирконію і оксиду іттрію зі складу таблетки, що плавно переходить у випаровування частково стабілізованого діоксиду цирконію з базового керамічного зливка ZrO_2 - 7% Y_2O_3 . В результаті вказаної послідовності змінення складу парової фази у початкові моменти випаровування і конденсації на поверхні сплаву, що захищається, формується градієнт концентрації компонентів по товщині покриття. Шар, примикаючий до підложки, містить максимальну кількість компонента з високим тиском пару (Al).

Результати термоциклічних випробувань ($1135 \leftrightarrow 50^{\circ}C$, повітря) жароміцні сплави з одностадійним градієнтним теплозахисним покриттям, одержаним осадженням жаростійкого зв'язуючого металевого шару $NiCoCrAlY$ з подальшим випаровуванням і осадженням матеріалу системи $Al-Al_2O_3-ZrO_2$ (Y_2O_3) показали, що максимальна довговічність зовнішнього керамічного шару такого типу покриттів при використанні вихідного матеріалу, вміщуючого 5 - 13%Al, 3 - 7% Al_2O_3 , інше - ZrO_2 - 7% Y_2O_3 становить 600 - 650 1-годинних термоциклів при одноступінчастому відпіканні і 600 - 800 1-годинних термоциклів після двохступінчастого відпікання у вакуумі [І.С. Малашенко і ін. Проблеми спецелектрометалургії, 1998. - №1. - С. 26 - 36].

У випадку осадження градієнтних ТЗП на жароміцні сплави, що використовують у якості жаростійкого зв'язуючого шару вже сформовані термодифузійні нікель-алюмінідні або платино-алюмінідні шари (двохстадійний техпроцес осадження), що не мають у своєму складі іттрію або інших високоактивних елементів для надійного прикріплення зовнішнього керамічного покриття, термоциклічна довговічність градієнтних ТЗП, як правило, нижче і становить 120 - 260 термоциклів для простих $NiAl$ покриттів і 240 - 380 термоциклів у випадку (Ni, Pt)Al зв'язуючого шару.

Відносно невисока довговічність таких покриттів пов'язана з окисленням зв'язуючого алюмінідного покриття, оскільки теплоізоляючий керамічний шар залишається проникним для дифузії кисню з повітря до міжфазної межі кераміка-метал. При цьому адгезія плівки окалини Al_2O_3 , що створюється, з зв'язуючим металевим шаром недостатня. Крім того, дисоціація оксиду алюмінію при випаровуванні його з таблетки електронним променем не забезпечує потрібну термічну сталість структури градієнтної перехідної зони.

При безпосередньому випаровуванні електронним променем оксиду Al_2O_3 відбувається його часткова дисоціація і склад плівки, що конденсується, відрізняється від стехіометричного оксиду $\alpha-Al_2O_3$ (Carillon F.E., Gajary ??. Пат. США №3492152 C23C 11/00, публ. 27.01.70р.). Це сприяє, по перше, локальному підвищенню концентрації вільного алюмінію у мікрооб'ємах, прилеглих до керамічного покриття (що, у принципі, не є негативним фактором). По друге, посилюються дифузійні процеси, пов'язані з міграцією іонів кисню у міжфазній області при подальшій термообробці у вакуумі або випробуваннях на окислення. В результаті на міжфазній межі метал-кераміка може виникнути ланцюжок мікропор [Unal O., Mitchell ??., Heuzen A.H. J. Amer. Ceram. Soc. - 1994. - 77, №4, Р. 984 - 992], викликаючий передчасне відшарування керамічного покриття під дією залишкових термічних напруг.

Вадою градієнтних покриттів, що формуються на основі згаданого металокерамічного матеріалу системи $Al-Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ у двохстадійному процесі їх одержання є також нестабільність змочування поверхні зв'язуючого шару випаровуванням насамперед з таблетки алюмінієм. Причиною цього явища є або природна пасивація поверхні зв'язуючого покриття (створення оксидного моношару на основі Al_2O_3) у результаті вилежування на повітрі, або оксидування поверхні зв'язуючого шару при нагріванні зразку (деталі) у вакуумній камері і змінення при цьому тиску залишкових газів у робочому просторі.

Згідно [Р. Тресслер, Поверхні розділу у змінених окислами металах / Поверхні розділу у металевих композитах: під ред. А. Меткалфа - М., Мир, 1978, - с. 307 - 352], змочування $\alpha-Al_2O_3$ алюмінієм при температурі $950 - 1150^{\circ}C$ і вище (по різним даним) раптово змінюється стягненням рідкого алюмінію у краплю. Це явище багаторазово повторюється, і природа його у визначеній ступені залежить від парциального тиску кисню. Поліпшення змочуваності досягається легуванням алюмінію нікелем, титаном, хромом. В конкретному випадку з хромом досягається селективна адсорбція на поверхні розділу з Al_2O_3 за рахунок розчинення Cr^{3+} у Al_2O_3 при відсутності 3-ої фази.

В двохстадійному процесі осадження ГТЗП (і у одностадійному особливо), коли у якості початково випаровуємого матеріалу використовується матеріал на основі системи $Al-Al_2O_3-YPSZ$, на поверхні конденсації розвиваються дифузійні процеси, пов'язані з осадженням алюмінію на підложку і взаємодію з ним нікелю із зв'язуючого покриття. В початковий момент часу конденсація алюмінію з таблетки викликає зустрічну дифузію нікелю, результатом чого є створення тонкого прошарку фази $\beta-NiAl$. Але не увесь нікель може бути пов'язаний у інтерметалід і частина його проникає у донну частину кераміки. Те ж відноситься і до розподілу алюмінію, який, дифундуючи у діоксид цирконію, помітно ущільнює внутрішні шари керамічного покриття.

Ці фактори вказують на доцільність виключення алюмінію із складу таблетки і заміни його хромом, який може замінити алюміній з позиції жаростійкості, взаємодії з алюмінідними зв'язуючими покриттями і забезпечення бар'єрного ефекту по відношенню до дифузійного потоку алюмінію. Хром взаємодіє з нікелем зв'язуючого покриття і, завдяки високій розчинюваності, створює твердий матричний розчин.

Таким чином, створення матеріалу для одержання на жароміцніх сплавах, що використовують у якості жаростійкого зв'язуючого шару вже сформовані термодифузійні нікель-алюмінідні або платино-алюмінідні шари, градієнтного теплозахисного покриття, що має високу довговічність, залишається актуальною задачею.

Поставлена задача вдосконалити відомий матеріал для одержання захисного покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка за рахунок змінення його складу, сприяючого гальмуванню дифузії кисню через теплоізоляючий керамічний шар до міжфазної межі кераміка-

метал, підвищенню термічної стабільності структури градієнтої переходної зони і збільшенням адгезії плівки окалини Al_2O_3 , що створюється, з з'язуючим металевим шаром, і, у результаті, підвищенню довговічності теплозахисного покриття (ТЗП), одержаного з цього матеріалу шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, внаслідок підвищення опору керамічного шару ТЗП термічному удару при охолодженні.

Поставлена задача вирішена тим, що запропоновано матеріал для одержання теплозахисного покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал-кераміка на основі металу і оксидів, який, згідно винаходу, у якості металу містить Cr, а у якості оксидів - Al_2O_3 , Y_2O_3 і ZrO_2 при такому співвідношенні компонентів, (%) по масі: Cr - 2 ? 5; Al_2O_3 - 2 ? 8; Y_2O_3 - 2 ? 5; ZrO_2 - інше.

Хром вводять у матеріал як елемент, що має значну розчинюваність у платині і у інтерметаліді ?1???, для забезпечення надійного хімічного зв'язку матеріалу покриття з з'язуючим алюмінідним шаром у початковий момент його осадження на поверхню зв'язуючого шару. Далі хром, окислюючись, взаємодіє з оксидом Al_2O_3 , який випаровується другим, зміцнюючи його і входить як складова частина у оксидну плівку TGO- Al_2O_3 .

Випаровуючись першим, хром при осаджуванні змочує поверхню алюмінідного (платино-алюмінідного) зв'язуючого шару і збільшує активність алюмінію при подальшій термообробці зразків у вакуумі. Розчинюючись у приповерховій області зв'язуючого шару, хром підвищує опір пластичній течії дифузійного алюмінідного покриття при теплозмінах (розтягуванні - стисненні).

Присутність хрому у переходній зоні є цінною також тим, що він обмежує дифузію нікелю з зв'язуючого шару у керамічне покриття. В результаті взаємодії нікелю з хромом створюється твердий розчин Ni-Cr. Вільного нікелю не вистачає для проникнення у кераміку. Це знаходить підтвердження у результатах XRF-аналізу, який показує повну відсутність оксиду нікелю у донній частині керамічних лусочек, що відшаровуються.

Оксид Y_2O_3 випаровується з таблетки у другу чергу і осідає на прошарок хрому. Система Cr- Y_2O_3 відома своєю високою окалиностістю. Головний механізм фазової взаємодії у градієнтній переходній зоні полягає у формуванні збагаченого оксидом Y_2O_3 внутрішнього шару керамічного покриття ZrO_2 - 7% Y_2O_3 . Непов'язаний оксид Y_2O_3 входить у твердий розчин ZrO_2 - Y_2O_3 , забезпечуючи додатково високий рівень хімічного зв'язку між керамікою і зв'язуючим жаростійким шаром.

Головний позитивний ефект дозованого легування поверхнового шару - це можливість збагачування оксидом Y_2O_3 оксидуемої поверхні зв'язуючого шару. Оксид іттрію концентрується у внутрішньому шарі окалини TGO- Al_2O_3 , що і потрібно з міркувань довговічності ТЗП на основі частково стабілізованого діоксиду цирконію (ZrO_2 - 7% Y_2O_3).

Доцільно також, щоб згаданий матеріал додатково містив CeO_2 при такому співвідношенні компонентів, (%) по масі: Cr - 2 ? 5; Al_2O_3 - 2 ? 8; Y_2O_3 - 2 ? 5; CeO_2 - 0 ? 2; ZrO_2 - інше.

При такому рішенні добавка оксиду церію на доповнення до вільного оксиду іттрію обмежує у одержаному ТЗП дифузійну проникність кисню через зовнішній керамічний шар діоксиду цирконію до міжфазної межі кераміка-метал.

Сумісне введення до складу заявленого матеріалу оксидів церію і іттрію забезпечує одержання на межі градієнтої переходної зони і керамічного покриття тонкого термосталого оксиду, що має здатність, взаємодіючи з керамікою, перешкоджати дифузії алюмінію з градієнтої переходної зони у внутрішні шари керамічного покриття у процесі осадження, коли вся система знаходиться у нерівноважному стані.

Одночасна присутність у заявленому матеріалі оксидів церію і іттрію дозволяє також виключити спонтанне розтріскування керамічного покриття і його вибухове відшарування від металу при використанні у якості зв'язуючого шару дифузійних нікель-алюмінідних покріттів завдяки тому, що наявність оксиду іттрію забезпечує досить велику кількість точок прикріплення керамічного шару до зв'язуючого алюмінідного шару.

Співвідношення компонентів матеріалу у вказаних межах при послідовному випаровуванні і конденсації цього матеріалу і керамічного зливка, на якому він розміщений у вигляді таблетки, забезпечує формування ТЗП з плавним градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал-кераміка, що, в свою чергу, забезпечує узгодження теплофізичних характеристик (термічного коефіцієнта лінійного розширення, модуля Юнга та ін.) структурних складових жаростійкого (корозійностійкого) шару і керамічного покриття з частково стабілізованого діоксиду цирконію ZrO_2 - 7% Y_2O_3 [$\text{ZrO}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)$], що дає сталу і високу довговічність градієнтних ТЗП в умовах циклічних термічних навантажень.

Важливою функціональною характеристикою будь-якого ТЗП є механізм зруйнування (відшарування) зовнішнього керамічного покриття, тобто траєкторія розповсюдження тріщини уздовж міжфазної межі метал/кераміка. При розповсюджені тріщини уздовж межі контакту окалини α - Al_2O_3 / зв'язуючий керамічний шар кераміка, що відшаровується, оголює металевий шар, сприяючи тим самим прискореному окисленню останнього. У цьому випадку плівка окалини зберігається у донній частині керамічного покриття (лусочки) і, за даними аналізу її поверхні, вміст Al_2O_3 досягає 75 - 80% по масі.

Протилежну картину спостерігають, коли практично вся окалина Al_2O_3 зберігається на поверхні зв'язуючого шару. Це явище властиво тим ТЗП, у яких у якості зв'язуючого шару використовуються багатокомпонентні покріття MCrAlY, що мають у своєму складі іттрій. У цьому випадку вміст Al_2O_3 у керамічній лусочці, що відшаровується, становить 6 - 20% по масі.

Наявність у донній частині лусочки від 30 до 65 мас.% Al_2O_3 вказує на змішаний характер - руйнування покріття при відшаруванні кераміки і свідчить про переважний механізм розповсюдження магістральної тріщини через плівку окалини і по обох міжфазних межах.

Природно, що при тривалому функціонуванні ГТЗП на (Ni, Pt)Al зв'язуючому шарі, коли твердофазна взаємодія між ZrO₂(Y₂O₃) і Al₂O₃ при високій температурі посилюється, переважним механізмом руйнування на фінальній стадії випробувань (експлуатації) має бути розповсюдження тріщини по міжфазній межі «оксид алюмінію Al₂O₃ / зв'язуючий алюмінідний шар».

Технічна суть і принцип винаходу пояснюються на прикладах його втілення з посиланнями на креслення, що додається, де на фіг.1 показано залежність довговічності ГТЗП від складу матеріала, який використовують для одержання ГТЗП.

Запропоновано матеріал системи Cr-Al₂O₃-Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ для одержання теплозахисного покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал-кераміка з зовнішнім керамічним шаром з діоксиду цирконію шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі на підложці з жароміцного сплаву. Склад запропонованого матеріалу забезпечує формування градієнтої переходної зони складного хімічного і фазового складу.

Матеріал представляє собою суміш порошків металевого хрому, оксиду алюмінію, непов'язаного оксиду іттрію, (оксиду церію) і діоксиду цирконію, частково стабілізованого на молекулярному рівні 7%Y₂O₃. Однорідну суміш замішують на зв'язці гідроксису алюмінію Al(OH)_n і полівінілового спирту, сушать і пресують у таблетку масою 30 ? 0,2г і діаметром 35мм (розмір не лімітований). Для забезпечення міцності таблетки при транспортуванні у вакуумній камері і розміщенні на торці керамічного зливка у випарювачу таблетку відлікають (спікають) на повітрі при температурі 540 - 580°C протягом 60 хвилин.

За рахунок використання ефекту фракціонування матеріалу, що складається з суміші компонентів, що мають різну пружність пари при температурі плавлення, у процесі нагрівання таблетки матеріалу, що підлягає випаровуванню, і керамічного зливка у одиничному випарювачу (тіглі) одержували конденсаційне теплозахисне покриття, що має градієнт хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал-кераміка. Початкові шари покриття, що примикають до зв'язуючого шару підложки, збагачені найбільш летучим компонентом, у випадку, що розглядається, - хромом. У зовнішніх шарах градієнтої переходної зони переважають компоненти з більш високою температурою плавлення і більш низькою пружністю пару, тобто оксид алюмінію, оксид церію, оксид іттрію. На заключній стадії здійснюється випаровування і конденсація компонента, що має максимально високу температуру плавлення. Оскільки у якості діоксиду цирконію постійно використовується частково стабілізований на молекулярному рівні порошок ZrO₂ - 7%Y₂O₃, у цьому випадку відбувається випаровування і осадження парового потоку ZrO₂-Y₂O₃ вихідного складу.

Для того, щоб останні порції оксиду ZrO₂-Y₂O₃, що конденсується, переходили безпосередньо у зовнішній теплоізоляючий шар товщиною до 180мкм (оптимально - 125 - 135мкм), матеріал, що підлягає випаровуванню, у вигляді таблетки встановлювали на торець керамічного зливка, що знаходиться у випарювачу. Випаровування керамічного зливка починається по мірі завершення випаровування діоксиду цирконію, що входить до складу таблетки.

Функціональне призначення градієнтої переходної зони у ТЗП, окрім забезпечення узгодження термомеханічних характеристик зовнішнього керамічного шару ZrO₂(Y₂O₃) з зв'язуючим металевим покриттям, полягає у забезпеченні у процесі експлуатації (або при випробуваннях на циклічне окислення) надійного адгезійного зв'язку між зовнішнім керамічним покриттям і плівкою оксиду алюмінію, що створюється на міжфазній межі метал-кераміка внаслідок окислення поверхні зв'язуючого шару і у забезпеченні надійного зчеплення між плівкою оксиду алюмінію α -Al₂O₃, що створюється, і зв'язуючим металевим шаром.

Друга задача несе більш відповідальне функціональне навантаження: якщо керамічне покриття відшаровується разом з плівкою α -Al₂O₃ від зв'язуючого шару, останній оголюється і втрачає алюміній на повторне формування плівки α -Al₂O₃. Таким шляхом захисний ресурс зв'язуючого жаростійкого шару швидко вичерпується. Тому найбільш важливим є збереження непошкодженої міжфазної межі "оксид алюмінію - зв'язуючий шар".

В даному винаході, на відміну від прототипу, де у якості базового матеріалу, що підлягає випаровуванню, використовується суміш металу і оксидів Al(Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃)), з матеріалу виключено металевий алюміній і замість нього введено Cr, а спільно з оксидом іттрію введений оксид церію, який істотно відрізняється від оксиду іттрію при температурі випаровування значенням пружності пару [Фізико-хімічні властивості окисів; Довідник / під ред. Самсонова Г.В. - М. : Металургія, - 1978. - 472с.]. Оптимальним для заявлена матеріалу для одержання теплозахисних покріттів з градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал - кераміка є таке співвідношення компонентів (% по масі):

Cr	2 ? 5
Al ₂ O ₃	2 ? 8
Y ₂ O ₃	2 ? 5
CeO ₂	0 ? 2
ZrO ₂	інше

Як вже згадувалось, хром вводять у матеріал, що підлягає випаровуванню, як елемент, що має значну розчинюваність у платині або у інтерметаліді NiAl або (Ni, Pt)Al, для забезпечення надійного хімічного зв'язку матеріалу покриття з зв'язуючим алюмінідним шаром у початковий момент його осадження на поверхню зв'язуючого шару. Далі хром, окислюючись, взаємодіє з оксидом Al₂O₃, змінює його і входить як складова частина у оксидну плівку TGO-Al₂O₃.

Випаровуючись першим, хром при осадженні на поверхню алюмінідного (платино-алюмінідного) зв'язуючого шару збільшує активність алюмінію при подальшій термообробці зразків у вакуумі. Розчинюючись

у приповерховій області зв'язуючого шару, хром підвищує опір пластичній течії дифузійного алюмінідного покриття при теплозмінах (розтягуванні - стисненні).

Оптимальна концентрація хрому (див. таблицю) у матеріалі (таблетці), що підлягає випаровуванню, становить 2 - 3 мас.%, при цьому вміст оксиду Al_2O_3 відповідно дорівнює 3 - 2 мас.%. У цьому випадку вдається одержати усереднену термоциклічну довговічність ГТЗП на нових платино-алюмінієвих покриттях (вміст алюмінію у дифузійному шарі від 26 до 32 мас.%) на рівні 590 термоциклів (460 - 780 термоциклів) при стандартному відхиленні σ , рівному 18%.

Верхній вміст хрому у матеріалі (метало-оксидний таблетці), що підлягає випаровуванню, не повинен перевищувати 4,5 - 4,8 мас.%. Така кількість дає значний пік концентрації хрому (до 16 - 18%) у перехідній зоні на межі контакту зв'язуючого NiAl шару з осаджуваним матеріалом таблетки. У цьому випадку зруйнування може настати безпосередньо після осадження ГТЗП уздовж перехідної зони з підвищеним вмістом хрому. Такого типу матеріали доцільно використовувати у ремонтних операціях з нанесення ГТЗП у тих випадках, коли вміст алюмінію у дифузійному зв'язуючому шару становить 15 - 18 мас. %.

Підвищення адгезії оксидної плівки з зв'язуючим шаром досягається додатковим введенням у матеріал, що підлягає випаровуванню, вільного (не пов'язаного у твердий розчин $\text{ZrO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$) оксиду іттрію. Оскільки пружність пари оксиду іттрію нижче, ніж у оксиду церію, оксид Y_2O_3 випаровується з металокерамічного матеріалу спідом за оксидом Al_2O_3 . В результаті термічної обробки у технічному вакуумі оксиди алюмінію і іттрію частково взаємодіють один з одним, утворюючи хімічну сполуку типу комплексного оксиду YAlO_3 .

В процесі тривалих термоциклічних випробувань, коли формується стехіометричний оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (48 - 50% Al), оксид іттрію (його кількість у Al_2O_3 досягає 6 - 8%) сприяє формуванню дрібнозернистої оксидної плівки Al_2O_3 і рівномірного фронту окислення, що є обов'язковою умовою одержання довговічності ТЗП при циклічному зміненні температури.

Максимальний вміст вільного Y_2O_3 у матеріалі, що підлягає випаровуванню, не повинно перевищувати 5%, оскільки при більш високій концентрації оксидної фази настає ефект фазової перестабілізації донної частини керамічного покриття $\text{ZrO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, у зв'язку з чим спостерігається прискорене руйнування ГТЗП ($\text{Ni} ? 120$ термоциклів). При цьому тріщина розшарування поширюється переважно по кераміці уздовж міжфазної межі «діоксид цирконію / плівка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ».

Якщо у матеріалі, що підлягає випаровуванню, відсутній оксид алюмінію, оксид Y_2O_3 випаровується з таблетки у другу чергу і осідає на прошарку хрому. Система Cr- Y_2O_3 відома своєю високою окалиностікістю. Головний механізм фазової взаємодії у градієнтній перехідній зоні полягає у формуванні збагаченого оксидом Y_2O_3 внутрішнього шару керамічного покриття $\text{ZrO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$. Непов'язаний оксид Y_2O_3 входить у твердий розчин $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, забезпечуючи більш високий рівень хімічного зв'язку між керамікою і зв'язуючим жаростійким шаром.

Оксид церію створює твердий розчин з діоксидом цирконію і, завдяки хімічній взаємодії у твердому стані з оксидом алюмінію, забезпечує сталій адгезійний зв'язок між зовнішнім керамічним шаром $\text{ZrO}_2\text{O}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ і плівкою $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тріщина зруйнування поширюється у цьому випадку або у кераміці уздовж градієнтної перехідної зони, або у оксидній плівці $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ уздовж межі розподілу CeO_2 у Al_2O_3 .

Максимальний вміст CeO_2 у матеріалі, що підлягає випаровуванню, визначається повнотою фазової стабілізації донної частини керамічного покриття, поки не відбувається формування структурно-нестабільної t' -тетрагональної фази ZrO_2 , і його пружно-пластичними характеристиками при теплозмінах.

Виникаюча при високій температурі (циклічному окисленні) плівка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, маючи обмежену (до 2%) розчинюваність у твердому стані у діоксиді цирконію, створює з керамічним покриттям на основі діоксида цирконію композит (едине ціле), завдяки чому межа розділу "окалина $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " - покриття $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ перестає бути ослабленим місцем.

Кількість оксиду церію, що вводять у матеріал, що підлягає випаровуванню, має бути достатньою для формування сталого адгезійного зв'язку у області "перехідна зона - кераміка", але не більше. Тому граничний вміст оксиду CeO_2 у матеріалі, що підлягає випаровуванню, необхідно обмежувати 6 - 8%. При більшому вмісті CeO_2 теплозахисне покриття стає недовговічним, воно руйнується по тілу кераміки внаслідок структурно-фазової нестабільності донної частини керамічного шару і розпаду тетрагональної f фази, що створюється при конденсації.

Конкретний хімічний і фазовий склад матеріалу, що підлягає випаровуванню, обирають залежно від типу підложки (її хімічного складу), яку захищають. На випадок двостадійної технології одержання ТЗП, коли на сплаві, що покривається, вже існує дифузійне покриття типу $(\text{Ni}, \text{Cr}) ??, (?i, ?i)??$, або жаростійке металеве покриття типу NiCoCrAlY , одержане осадженням у вакуумі або плазмовим напиленням, склад матеріалу, що підлягає випаровуванню, обирають з урахуванням фактичного вмісту алюмінію у зв'язуючому шарі.

В таблиці приведені результати аналізу донної (внутрішньої) поверхні частини керамічних лусочок, що відшарувалися, які показують, що ГТЗП, одержані на основі матеріалу системи Cr- $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, характеризуються високою адгезією плівки окалини $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з зв'язуючим $(\text{Ni}, \text{Pt})\text{Al}$ шаром. Саме раціональне співвідношення між хромом, що додається у матеріал, і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ забезпечує максимальну довговічність розглянутих варіантів ГТЗП на нікелевих жароміцних сплавах.

Перевага одержуваних градієнтних теплозахисних покриттів на $(\text{Ni}, \text{Pt})\text{Al}$ зв'язуючому шарі полягає в тому, що при здійсненні електронно-променевого нагрівання матеріалу вказаних складів і керамічного зливка має місце послідовне випаровування компонентів, що формують градієнтну перехідну зону метал-кераміка так, що при подальших термоциклічних випробуваннях або експлуатації забезпечується стала і більш висока, ніж

була досягнена раніше, довговічність стандартних двохшарових ТЗП.

Приклади здійснення винаходу

Теплозахисні покриття з матеріалу згідно винаходу наносили одночасно на 6 пальцевих зразків діаметром 10мм і довжиною робочої частини 55 - 60мм, виготовлених з литого сплаву ЖС32 (західний аналог - сплав Рене 142). Один зразок, виконаний з простої сталі, використали як свідок, у внутрішній канал якого було зачеканено термопару, що фіксує температурний режим осадження теплозахисного покриття.

Товщина жаростійкого алюмінідного покриття - 60 - 80мкм. Товщина градієнтної переходної зони становила 5 - 8мкм. Товщина керамічного шару з діоксиду цирконію ZrO₂ - 7%Y₂O₃ - 115 - 140мкм. Початкова щільність керамічного зливка - 4 ? 0,1г/см³.

Температура поверхні підложки при конденсації градієнтних покріттів становила 1020 ? 15°C. Тиск у робочій камері при осадженні керамічного покриття знаходився у межах 6,5 x 10² - 1 x 10²Па. Постійну швидкість осадження кераміки у межах 4,2 - 5,6мкм/хв. витримували шляхом контролю питомої потужності електронно проміння, скануючого з незмінною схемою розгортки по торцю керамічного зливка, що підлягає випаровуванню.

Швидкість обертання зразків відносно власної осі становила 8 - 12об/хв.

Після осадження керамічного теплоізольюючого шару зразки переміщали у допоміжну камеру, де вони охолоджувались протягом 15 - 20хв. до температури ~200°C; остаточне охолодження зразків з нанесеним покріттям здійснювали на спокійному повітрі.

Далі зразки з градієнтними ТЗП піддавали ступінчастій термічній обробці у вакуумі при максимальній температурі 1050°C на першої стадії ($p = 5,2 \times 10^{-3}$ Па). Використовуючи контролюємий тиск залишкових газів, одержували оптимальний фазовий склад градієнтної переходної зони.

Термоциклічну довговічність теплозахисних покріттів з градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони визначали у процесі випробувань пальцевих зразків на циклічне окислення. Випробування проводили на повітрі по режиму 50 \leftrightarrow 1135°C, час ізотермічної витримки у одному циклі становив 45хв., час нагрівання до максимальної температури - 7хв., час примусового охолодження струменем повітря від вентилятора - 8хв., 20 одногодинних термоциклів у добу. Вказана схема випробувань вважається жорсткою [M.A. Smith et al. Materials Sci and Engng. 1995. - A203-P. 388 - 398], оскільки під час 4-х годинної паузи має місце негативний вплив вологи, що знаходиться у повітрі, на зниження термоциклічної довговічності керамічного покриття.

Зразки піддавали візуальному і інструментальному огляду для визначення особливостей зруйнування зовнішнього керамічного шару. Фіксували час (число теплозмін N) до початку зруйнування теплозахисного покриття, який відповідав появі відшарування з 10% робочої поверхні зразку, множинному розтріскуванню або виникненню локальних здуттів і сколів внаслідок окислення і створення мікронерівностей на поверхні зв'язуючого (Ni, Pt)Al покриття.

Перевага винаходу, що пропонується, ілюструється експериментальними даними (фіг., таблиця), що демонструють термоциклічну довговічність теплозахисного покриття на підложці з ливарного жароміцьного нікелевого сплаву, що має зв'язуюче алюмінідне покриття (Ni, Pt)Al, одержаного шляхом послідовного випаровування і конденсації стандартного двохшарового покриття (таблиця, покріття 1), матеріалу згідно прототипу (таблиця, покріття 2 і 3) і заявленого матеріалу системи Cr-Al₂O₃-Y₂O₃(CeO₂)-ZrO₂(Y₂O₃) (таблиця, покріття 4 - 14) і керамічного зливка з частково стабілізованого діоксиду цирконію ZrO₂ - 7%Y₂O₃ на нагріті підложку, її охолодження після осадження градієнтного ТЗП і застосування заключної ступінчастої термічної обробки у вакуумі при різному тиску залишкових газів.

ТАБЛИЦЯ

Термоциклічна довговічність теплозахисних покріттів з градієнтом хімічного складу і структури по товщині переходної зони метал - кераміка на основі матеріалу системи Cr-Al₂O₃-Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂

№ п/п	Хімічний склад матеріалу, % по масі						Довговічність ?f, т/ц	Al ₂ O ₃ % по масі
	Al	Cr	Al ₂ O ₃	? ₂ O ₃	CeO ₂	ZrO ₂		
1	-	-	-	7**	-	93	240 - 380	48 - 65
2	5	-	3	-	3	89	240 - 410	
3	7	-	13	-	-	80	120 - 320	
4	-	2	3	3	-	ост.	540 - 780	50 - 70
5	-	2	3	1	2	ост.	270 - 410	1,5 - 36
6	-	3	2	3	-	ост.	460 - 680	20 - 65
7	-	3	3	5	-	ост.	180 - 220	10 - 12,5
8	-	2	5	1	2	ост.	230 - 400	18 - 43
9	-	1	8	-	-	ост.	176 - 260	6 - 7,5
10	-	-	8	1	-	ост.	275 - 315	19 - 70
11	-	1	8	1	1	ост.	176 - 290	28 - 46

12	-	1	8	2	-	ост.	205 - 330	58
13	-	2	-	3	-	ост.	220 - 350	19 - 34
14	-	3	-	5	-	ост.	260 - 480	7 - 12

* Вміст Al_2O_3 у данній частині керамічного покриття, що відлущилося

** Вміст оксиду іттрію у частково стабілізованому діоксиді цирконію на сплаві ЖС6-32

Розподіл елементів по товщині покриття і їх відносна концентрація у перехідній зоні після термічної обробки зразків у вакуумі визначають надійність і час до зруйнування зразків з покриттям. Одержані значення термоциклічної довговічності градієнтних теплозахисних покріттів з різним співвідношенням Cr , оксидів Al_2O_3 , Y_2O_3 і CeO_2 (фіг.1, таблиця) є показником ефективності обраних композицій, призначених для одержання градієнтних ТЗП.

В процесі термічної обробки зразків з градієнтними ТЗП на основі композиції $\text{Cr}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-(\text{CeO}_2)-\text{ZrO}_2$, коли останнім ступенем є відлікання у вакуумі при підвищенному тиску ($p > 1 \times 10^{-17}\text{a}$), концентраційний пік алюмінію, що відповідає оксиду алюмінію у градієнтній зоні, зсувається завжди у сторону керамічного покриття і накладається на пік оксиду іттрію.

Таким чином, градієнтні покріття демонструють сталу термоциклічну довговічність не тільки у випадку одностадійного процесу осадження, але й у випадку двостадійного осадження ТЗП, коли як металевий з'язуючий шар використовують дифузійне ($\text{Ni}, \text{Pt}\text{Al}$) покриття або конденсаційні жаростійкі покріття системи $\text{Ni}-\text{Al}-\text{Cr}$ з підвищеним вмістом алюмінію: $\text{Ni}-(18 - 20)\%\text{Al}-(8 - 12)\%\text{Cr}$ і що не мають у своєму складі іттрію.

Результати термоциклічних випробувань зразків з однаковою товщиною термобар'єрного шару (120 - 135мкм) і дані мікроструктурного аналізу поперечного перерізу пальцевих зразків після випробувань показують стійку кореляцію між довговічністю ГТЗП і хімічним (фазовим) складом таблеток, що підлягають випаровуванню. Практично у всіх зразків основне зруйнування (відшарування) керамічного покриття відбувається по тілу окалини Al_2O_3 і по міжфазній межі кераміка/оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При вмісті 5% Y_2O_3 у матеріалі (таблетці), що підлягає випаровуванню, спостерігаються ознаки зруйнування по межі окалини $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /з'язуючий шар, а довговічність ГТЗП становить тільки 100 - 120 термоциклів.

Порівняння кінетики окислення поверхні ($\text{Ni}, \text{Pt}\text{Al}$) з'язуючого шару на пальцевих зразках з ТЗП, одержаними по стандартній і градієнтній технології, показує, що товщина плівки окалини $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у випадку стандартної технології на 0,5 - 1,5мкм менше, ніж у зразків з градієнтними ТЗП після 250 - 300ч. випробувань. Це не є сприятливим фактором для одержання гарантовано високої термоциклічної довговічності покріттів і пов'язано, з наявністю Al_2O_3 у таблетці, що підлягає випаровуванню. Оксид Al_2O_3 , присутній початково у градієнтній перехідній зоні (що важливо з позиції термічної сталості композиції і її окалиностійкості) взаємодіє з TGO $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхні з'язуючого шару і сприяє потовщенню окалини.

Для виключення вказаного негативного впливу Al_2O_3 на кінетику окислення міжфазної області з складу матеріалу, що пропонується для формування перехідної зони метал/кераміка, оксид алюмінію був вилучений. Функціональні властивості ГТЗП, одержаних на основі матеріалу системи $\text{Cr}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ приведені у таблиці (зразки 13 і 14). Магістральна тріцина при відшаруванні керамічного покриття переважно проходить у довжині міжфазної межі кераміка/плівка Al_2O_3 .

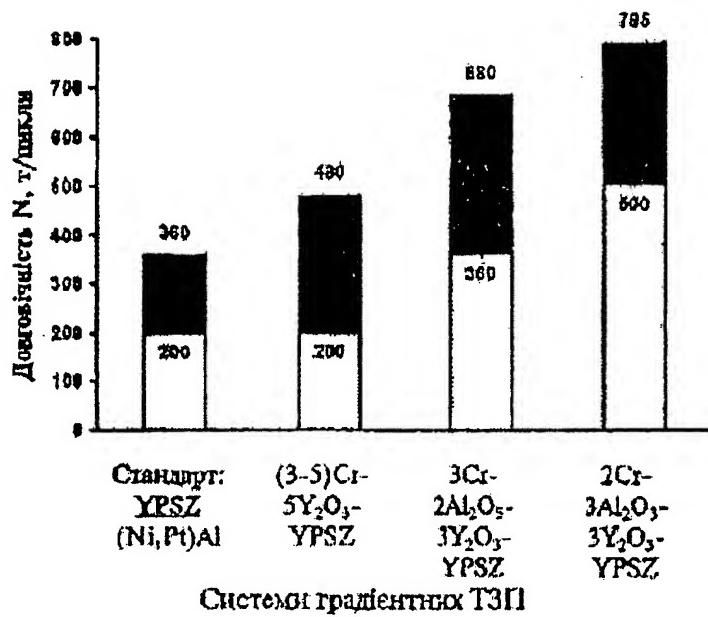
Для збільшення жаростійкості металевого з'язуючого шару у двостадійному градієнтному ТЗП у матеріалі, що підлягає випаровуванню, взятому як прототип, алюміній заміняли хромом і замість Al_2O_3 використали вільний оксид Y_2O_3 , що не входить у керамічний зливок $\text{ZrO}_2 - 7\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (зразки 4 - 8, 10 - 14). Як видно з приведених у таблиці даних, 2 - 3% Y_2O_3 - це та сприйнята концентрація оксиду іттрію у матеріалі, що підлягає випаровуванню, який можна випаровувати, не побоюючись відшарування зовнішнього керамічного шару при циклічному окисленні ГТЗП внаслідок фазової перестабілізації діоксиду цирконію біля міжфазної межі метал /кераміка.

В результаті випаровування матеріалу у вигляді таблетки, установлюваної на керамічний зливок $\text{ZrO}_2 - 7\%\text{Y}_2\text{O}_3$, у зовнішньому шарі дифузійного покриття ($\text{Ni}, \text{Pt}\text{Al}$) одержують до 6 - 7% хрому, а концентраційний пік алюмінію відповідає 25 - 26%, що обумовлено проведеним 2-х ступінчастою термічною обробкою.

Головний результат такого підходу полягає в тому, що падаюча гілка розподілу оксиду Y_2O_3 розташовується в області концентраційного піка Al_2O_3 . Це вказує на можливість реалізації додаткового ефекту прикріплення керамічного покриття через плівку окалини Al_2O_3 до з'язуючого шару (?i, ?i)? завдяки введенню у перехідну зону оксиду Y_2O_3 .

Термоциклічна довговічність 2-х стадійних градієнтних ТЗП оптимальних хімічних складів, одержаних на основі матеріалу, що пропонується, складу (2-3) $\text{Cr}-(2-3)\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Y}_2\text{O}_3-\text{YPSZ}$ становить за результатами циклічного окислення пальцевих зразків 460 - 785 термоциклів при середньому значенні 600 термоциклів і стандартному відхиленні 107,5 термоциклів (18%).

Найбільший ефект застосування вказаних матеріалів згідно винаходу досягається при одержанні теплозахисних покріттів з плавним градієнтом хімічного складу і структури по товщині з зовнішнім керамічним шаром з діоксиду цирконію на підошві з жароміцінами нікелевих сплавів, що не мають жаростійкого покриття або мають таке, одержане осадженням у вакуумі, вакуумно-плазмовим напиленням або методами термодифузійного насичення, коли потрібна висока надійність при формуванні термобар'єрних захисних покріттів і термоциклічна довговічність у умовах частих теплозмін при робочій температурі 1135 - 1150°C.



Фіг.